

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-270056

(43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/90

B01J 23/62

B01J 23/652

H01M 4/92

(21)Application number : 09-075739

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 27.03.1997

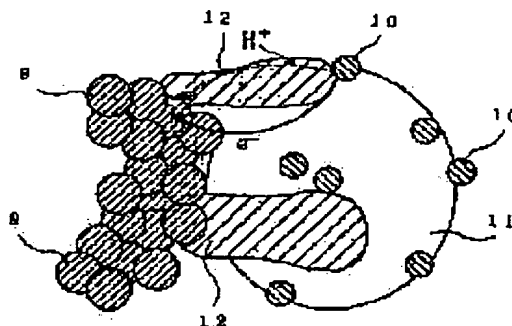
(72)Inventor : MITSUTA KENRO
FUKUMOTO HISATOSHI
MAEDA HIDEO

(54) ANODE ELECTRODE CATALYST FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode electrode catalyst for a solid polymer fuel cell which is effectively reduced in CO poisoning and kept in performance as an anode.

SOLUTION: An anode electrode catalyst is mixed catalyst of platinum black primary particles 9 and Pt-Mo alloy particles 10 carried by carrying carbon particles 11 as electron conducting means. By additionally mixing solid polymer electrolyte 12 therein, ionic conductivity between the platinum black primary particles 9 and the Pt-Mo alloy particles 10 is easily allowed when the mixed catalyst is used for an anode electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270056

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/90

H 0 1 M 4/90

B

B 0 1 J 23/62

B 0 1 J 23/62

M

23/652

H 0 1 M 4/92

H 0 1 M 4/92

B 0 1 J 23/64

1 0 3 M

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-75739

(22) 出願日

平成9年(1997)3月27日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 光田 憲朗

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 福本 久敏

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 前田 秀雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

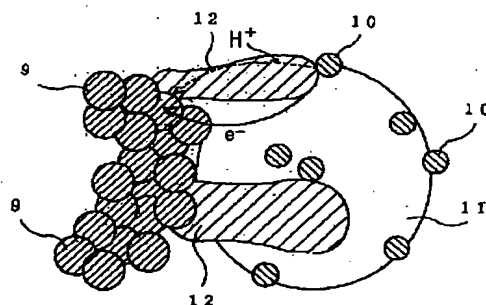
(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用アノード電極触媒

(57) 【要約】

【課題】 CO被毒の軽減に効果があり、アノードとしての性能が維持される固体高分子型燃料電池用アノード電極触媒を得る。

【解決手段】 白金黒の一次粒子9と、電子伝導手段である担持カーボン粒子11に担持されたPt-Mo合金粒子10との混合触媒とする。さらに、固体高分子電解質12を混合することによって、上記混合触媒をアノード電極に用いるとき、白金黒の一次粒子9と、Pt-Mo合金粒子10との間のイオン伝導性を容易にすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金黒または白金と、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも1種類と、上記白金黒または白金と上記多元系触媒との間を電子移動可能とする電子移動手段とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【請求項2】 白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも2種類と、この多元系触媒の間を電子移動可能とする電子移動手段とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【請求項3】 電子移動手段が、カーボンを用いたカーボン担持であることを特徴とする請求項1または2記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【請求項4】 カーボンは、ファーンズブラックまたはアセチレンブラックであることを特徴とする請求項3記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【請求項5】 白金以外の金属が、モリブデン、ルテニウム、スズ、鉄あるいはタングステン of のいずれかであることを特徴とする請求項1または2記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【請求項6】 多元系触媒は、合金になっていることを特徴とする請求項1または2記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【請求項7】 白金黒または白金と多元系触媒との間をイオン移動可能とする固体高分子電解質を混合したことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【請求項8】 多元系触媒との間をイオン移動可能とする固体高分子電解質を混合したことを特徴とする請求項2記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体高分子型燃料電池に用いられるアノード電極触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は、純水素を燃料に使用した場合、高い出力密度が得られることから、電気自動車の電源などとして期待されている。しかし、水素のインフラストラクチャーが整備されておらず、貯蔵も難しいことから、燃料としてはメタノールが適していると考えられている。メタノールを燃料として用いる場合、水蒸気改質や部分酸化方式によって、水素を主成分とする改質ガスに変換して用いる必要がある。しかし、改質ガスには一酸化炭素が含まれており、アノード（燃料極）の白金触媒に吸着して水素の反応を阻害し、著しく特性を低下させるという問題点があった。

【0003】そこで、アノード触媒として、白金以外のカーボン担持触媒、例えば白金-ルテニウム合金触媒、白金-スズ合金触媒、白金-モリブデン合金触媒や白金-ゲルマニウム触媒が提案されているが、残念ながら純

水素の場合と比べると100mV以上の電圧低下があった。これは、合金触媒によって一酸化炭素被毒の影響は軽減できるが、アノードとしての十分な活性が得られないためである。

【0004】例えば、特開平7-299359号公報には、回転電極を用いて電流値を測定した実施例が示されているが、白金触媒の場合電流値が5mAから15分後に0mAまで低下するのに対して、白金-モリブデン合金触媒では2mA程度の電流が1時間安定に維持されている。この結果は、白金-モリブデン合金触媒の耐CO被毒アノード触媒としての効果を示しているが、逆に、白金-モリブデン合金触媒では、白金触媒の場合の半分以上のアノード電流しか得られず、アノードとしての十分な活性が得られていないことも明らかである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来の固体高分子型燃料電池用アノード触媒は、CO被毒の影響が著しく、白金-ルテニウム、白金-モリブデン、白金-スズ、白金-ゲルマニウムなどの合金触媒は、CO被毒に対して効果はあるが、アノードとしての性能が低下してしまうという問題点があった。

【0006】本発明は、前記のような問題点を解消するためになされたもので、CO被毒に対して効果があり、アノードとしての性能が維持される固体高分子型燃料電池用アノード電極触媒を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、白金黒または白金と、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも1種類と、上記白金黒または白金と上記多元系触媒との間を電子移動可能とする電子移動手段とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用アノード触媒である。

【0008】請求項2に係る発明は、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも2種類と、この多元系触媒の間を電子移動可能とする電子移動手段とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用アノード触媒である。

【0009】請求項3に係る発明は、請求項1または2記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒において、電子移動手段が、カーボンを用いたカーボン担持であるものである。

【0010】請求項4に係る発明は、請求項3記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒において、カーボンは、ファーンズブラックまたはアセチレンブラックであるものである。

【0011】請求項5に係る発明は、請求項1または2記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒において、白金以外の金属が、モリブデン、ルテニウム、スズ、鉄あるいはタングステンのいずれかであるものである。

【0012】請求項6に係る発明は、請求項1または2

記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒において、多元系触媒は、合金になっているものである。

【0013】請求項7に係る発明は、請求項1記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒において、白金黒または白金と多元系触媒との間をイオン移動可能とする固体高分子電解質を混合したものである。

【0014】請求項8に係る発明は、請求項2記載の固体高分子型燃料電池用アノード触媒において、多元系触媒との間をイオン移動可能とする固体高分子電解質を混合したものである。

【0015】

【発明の実施の形態】固体高分子型燃料電池は、カソード電極とアノード電極それぞれを固体高分子型電解質膜を介して挟んだ電極・電解質膜接合体の両面に、空気側セルセパレータおよび燃料側セルセパレータを設け、さらに各セルセパレータに空気および燃料を流すための外部マニホールドを設けた構成のものである。

【0016】本発明は、上記固体高分子型燃料電池のアノード電極用アノード触媒において、白金黒または白金と、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも1種類との混合触媒とし、上記白金黒または白金と上記多元系触媒との間を電子移動可能とする電子移動手段を設けるものである。

【0017】電子移動手段は、電子伝導性を有する触媒自身により、また、電子伝導物質を混合する、あるいは電子伝導物質に触媒を担持することにより達成できる。

【0018】上記固体高分子型燃料電池用アノード電極は、例えば、電子伝導性のカーボンペーパーの上に上記混合触媒あるいは上記触媒の一方を電子伝導物質に担持したもの、あるいは両方を電子伝導物質に担持したものを塗布した後、350℃に加熱してPTFEを溶融結着させて作製する。

【0019】上記のように、白金黒または白金と、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも1種類との少なくとも2種類の触媒を混合したことにより、低いCO酸化電位を有する多元系触媒の表面で優先的にCOの酸化が起こり、水素の反応が容易になり、CO被毒の影響が大幅に軽減される効果がある。

【0020】このCO被毒を軽減する効果は、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも2種類を混合することによっても得られる。

【0021】電子伝導物質としては、電子伝導性があればよく、ニッケル、ステンレス、金、タングステンカーバイド、炭化ホウ素、炭化珪素など種々のものを用いることができるが、カーボンを用いて、触媒をカーボン担持することによって電子移動手段を付与することによって、良好な効果が得られ、特に、カーボンとしてファーンズブラックまたはアセチレンブラックを用いることによって大きな効果が得られる。

【0022】また、多元系触媒に用いる白金以外の金属

として、モリブデン、ルテニウム、スズ、鉄あるいはタングステンの少なくとも1つを添加することによってCO被毒の影響が軽減される。

【0023】また、多元系触媒は、合金とすることによって、CO被毒の影響を軽減する効果が大きくなる。

【0024】また、固体高分子電解質を混合し、白金黒または白金と多元系触媒との間をイオン移動可能とすることによって安定した特性の固体高分子型燃料電池が容易に得られる。

【0025】固体高分子電解質としては、電解質としての機能を有する固体高分子であれば特に制限されるものではなく、例えば、フッ素系の樹脂の側鎖にスルホン酸基あるいはカルボン酸基がついているもの、アロマチックポリエーテルケトンにスルホン化したものなどが使用できる。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例で、本発明の固体高分子型燃料電池用アノード電極触媒の組成および作用を詳細に説明する。

【0027】実施例1. 白金黒（触媒A）、白金およびルテニウム（Ru）を含むものをカーボンに担持したPt-Ru/C（触媒B）、白金およびモリブデン（Mo）を含むものをカーボンに担持したPt-Mo/C（触媒C）の3種類を用いて、触媒A、触媒Bおよび触媒Cの単体をアノード触媒に適用した場合と、触媒A、BおよびCを重量比1:1:1で混合したアノード触媒を用いた場合の単セルの電流電圧特性を調べた。

【0028】触媒Aとして、NEケムキャット社から購入した白金黒（白金100%）、触媒Bとして、ファーンズブラックの一種であるキャボット社のバルカンXC72Rに、白金とルテニウムの金属塩の混合液を含浸した後、還元処理して作製したもの（カーボンへの白金担持量は30重量%、ルテニウムの担持量は15重量%）、触媒Cとして、アセチレンブラックに、白金とモリブデンの金属塩の混合液を含浸した後、還元処理して作製したもの（カーボンへの白金担持量は40重量%、モリブデンの担持量は10重量%）を用いた。なお、白金およびルテニウムを含む触媒B並びに白金およびモリブデンを含む触媒Cは、X線回折による分析で、合金化していることを確認している。

【0029】触媒A、触媒Bおよび触媒C単体並びに触媒A、BおよびCを重量比1:1:1で混合したものそれぞれを、水とアルコールの混合溶媒に分散させた後、少量のPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）のディスパーションを加えてペースト化し、印刷法を用いてカーボンペーパーの上に塗布した後、350℃に加熱してPTFEを溶融結着させ、さらにデュボン社のナフィオン膜を溶媒に溶解した市販のナフィオン液を含浸した後、乾燥して、それぞれアノード電極とした。同様に白金黒を触媒として、カソード電極を作製した。この

カソード電極とアノード電極それぞれを固体高分子型電解質膜である市販のナフィオン112（デュボン社）を介して挟んで、150℃でホットプレスして、電極・電解質膜接合体を作製した。カソード電極に使用した白金量は、 1 mg Pt/cm^2 であり、アノード電極に使用した白金量は、およそ 0.5 mg Pt/cm^2 になるように調整した。

【0030】上記電極・膜接合体を挟む空気側単セルセパレータおよび燃料側単セルセパレータを設け、さらに各セルセパレータに空気および燃料を流すための外部マニホールドを設けて、それぞれ有効面積 25 cm^2 の単セルを作製した。

【0031】各々の単セルには、 500 mA/cm^2 における利用率が4.0%に相当する一定量の空気と、 500 mA/cm^2 における利用率が7.5%に相当する一定量の改質模擬ガスを供給して、常圧、80℃で動作させた。改質模擬ガスの組成としては、メタノールの改質ガス組成である水素7.5%、二酸化炭素2.5%、一酸化炭素100ppmの混合ガスを用いた。

【0032】図1は、電流電圧特性を示す図である。図において、1は触媒A、触媒Bおよび触媒Cの3種類を混合した場合、2は触媒A単体の場合、3は触媒B単体の場合、4は触媒C単体の場合の電流電圧特性である。

【0033】図1に示されているように、アノード触媒に触媒Aを単体で用いた場合の電流電圧特性2では、CO100ppmを含む改質模擬ガスによって著しく特性が低下しており、 500 mA/cm^2 でのセル電圧は400mVを大きく下回って300mVにまで低下している。特に、低電流密度から低下が著しいことから、白金触媒の大部分がCOによって覆われて、水素が近付けなくなっていて、アノードとしての活性が著しく低下していると推定される。一方、アノード触媒に触媒Bを単体で用いた場合の電流電圧特性3では、低電流密度での特性低下は白金黒の場合よりも改善されているが、 500 mA/cm^2 ではかなり低下し、400mVになっている。さらに、アノード触媒に触媒Cを単体で用いた電流電圧特性4では、低電流密度での特性は低いが、その後 500 mA/cm^2 まで低下が少なく、 500 mA/cm^2 では触媒Bの場合よりも高い450mVが得られた。

【0034】一方、触媒A、触媒Bおよび触媒Cの3種類の触媒を混合した場合の電流電圧特性1では、他のいずれの電流電圧特性よりも高く、 500 mA/cm^2 において600mVが得られた。純水素を用いた場合の 500 mA/cm^2 でのセル電圧が640mVであったので、水素分圧の電圧低下分（ネルンストロス）とCO被毒による電圧低下分（COロス）を合わせても40mV程度と小さく、純水素の場合と同様に高出力密度が得られる。なお、 500 mA/cm^2 において600mVのセル電圧は、試験後、昼夜連続で運転し、2週間安定に

維持され、セル電圧が低下しないことを確認した。

【0035】次に、3種類の触媒A、BおよびCを混合した場合にこのような高い特性が得られる理由について説明する。金属種や合金種が異なると、吸着したCOの酸化に要する電位が異なり、CO吸着によって影響を受ける電流域にも差異があることから、3種類のアノード触媒の異種触媒間に局部電池が形成されて、特定の金属表面の吸着COが常に酸化除去されていると考えられる。このメカニズムを図を用いて説明する。

【0036】図2は、各触媒のCO酸化電位を知るために、アノード電極を作用極、水素電極を参照電極としてサイクリックボルタメトリーを用いて調べた結果である。5はPt黒、6はPt-Ru、7はPt-Moのサイクリックボルタモグラムである。酸化電位のピークとしては、白金が1V近くで最も高く、他の触媒は、0.5V～0.7V付近と低くなっている。このように、金属種によって、COを酸化するために必要な電位がかなり異なっていることが分かる。これは、各金属へのCOの吸着エネルギーが異なっており、COをCO₂に酸化して脱着するエネルギーも異なることを示している。従って、これらの状態の異なる金属にCOが吸着すると、吸着エネルギーの差異から局部電池が形成され、CO酸化電位の低い（水素発生電位に近い）側の金属に吸着したCOが優先的に酸化されると考えられる。このメカニズムをさらに図3を用いて説明する。

【0037】図3は、本発明の固体高分子型燃料電池用アノード電極の触媒層内のPt黒触媒粒子とPt-Moカーボン担持触媒粒子の一実施例を示す拡大模式図である。図において、9は、白金黒の1次粒子で、粒子径は100オングストローム程度である。10は、Pt-Mo合金粒子で、粒子径は50オングストローム程度である。11は、担持カーボン粒子で、大きさは0.05μm程度である。12は、固体高分子電解質である。また、図4は白金触媒とPt-Moカーボン担持触媒の電気化学電位図であり、(a)は、COの吸着した白金黒の電気化学電位を示す電位図、(b)はCOの吸着したPt-Mo合金粒子の電気化学電位を示す電位図である。担持カーボン粒子11は、実際にはストラクチャーと呼ばれるサンゴのような複雑な構造をしているが、図3では単純化して球で描いている。COを含む燃料ガスが来ると、COは、白金黒粒子9とPt-Mo合金粒子10の両方に吸着するが、特に白金黒粒子9にびっしりと強く吸着し、水素分子が近づけなくなり、白金黒粒子9上での水素分子の酸化がほとんど行われなくなる。すると、白金黒粒子9は図4(a)の電位図のように、電気化学的には高い電位（酸素発生電位に近い電位）にシフトする。すなわち酸素発生電位に近づく。一方、Pt-Mo合金粒子10にもCOの吸着による電気化学的電位のシフトが起こるが、COの吸着力が弱く、一部では水素の酸化も起こるので、図4(b)の電位図のように電

位はそれほど高い電位にはシフトせずに、水素発生電位に近い位置にある。すなわち、白金黒粒子9とPt-Mo合金粒子10はCOが吸着すると電気化学的には異なった電位に置かれる。白金黒粒子9とPt-Mo合金粒子10は担持カーボン粒子11によって電子的に短絡されており、近傍の固体高分子電解質12を介してイオンのにも連絡しているため、電気化学的な電位差を起電力として局部電池を形成し、局部電流が流れる。これは、異種金属が電子的にもイオンのにも短絡された場合に局部電池を形成して腐食反応が加速度的に起こる現象に似ている。局部電池によって、Pt-Mo合金粒子10では、COとH₂O(水)の反応で、CO₂(二酸化炭素)と電子とプロトンとに分かれ、電子は担持カーボン粒子11を介して、プロトンは固体高分子電解質12を介して白金黒粒子9から空気極側へ流れる。Pt-Mo合金粒子10では、COが酸化除去されたので、水素分子が近づいて水素酸化が起こる。すなわち、白金黒粒子9が高い電位を保つことで、Pt-Mo合金粒子10では常にCOが酸化除去され、水素の酸化反応が可能になるので、CO被毒の影響が大幅に軽減され、高いセル電圧が保たれると考えられる。

【0038】比較例1. 実施例1に使用した金属全てを含んだ合金触媒であれば、同様にCO被毒に対する効果があるのかどうかを調べるために、PtとRuとMoの金属塩をカーボン(キャボット社、バルカンXC72R)に担持した触媒を作製し、この触媒をアノード触媒として、実施例1と同様、単セルを作製して試験した。このときのアノードおよびカソード電極の白金担持量、単セルの有効面積などは、実施例1の場合と同じにした。

【0039】しかし、単セルでのセル特性は低く、特性改善の効果は全く得られなかった。従って、本発明の効果は、異なる金属種や合金種の触媒を物理的に混合することで始めて得られる効果であることが分かる。その理由は、異種金属間の距離が近すぎると、電子もプロトンもすぐに移動できるので、図3で説明した電気化学的な電位差がすぐにキャンセルされてしまうためと考えられる。すなわち、異種金属を同一カーボンに担持しても、本発明の効果は得られにくく、電子やプロトンが、ある程度の距離を保って移動するように、異種金属間の距離をとる必要がある。

【0040】実施例2. 実施例1に用いた3種類の触媒A、触媒Bおよび触媒Cを用いて、重量比率で、触媒

A: 触媒B = 1 : 1、触媒A : 触媒C = 1 : 1、触媒B : 触媒C = 1 : 1の割合で2種類の触媒を混合した3通りの組み合わせの場合についてアノード電極を作製し、このアノード電極を用いて実施例1と同様に単セルを作製し、電流-電圧特性を調べた。各アノード電極の白金担持量は0.5 mg/cm²で一定になるように触媒層厚さをコントロールした。重量分析の結果0.5 ~ 0.6 mg/cm²の範囲に入っていることを確認した。図5は、3種類の触媒の混合比(重量比)に対する、500 mA/cm²におけるセル電圧を等高線にして示す図であり、実施例1の結果と合わせて示している。

【0041】図5に示されているように、セル電圧の等高線のピークは、3種類の触媒を1 : 1 : 1で混合した場合の近傍にあり、最も発明の効果が高いことが分かる。しかし、2種類の触媒を1 : 1で混合した場合も、各触媒の単独の場合と比べてセル電圧が高くなっており、CO被毒を低減する効果が得られることは明らかである。

【0042】実施例3. 実施例2の白金黒(Pt)の代わりに、カーボンに白金を50重量%になるように担持した触媒D(NEケムキャット社製)を用い、その他は実施例2と同様にして、触媒A、B、CおよびDの2種類および3種類の混合に対する、500 mA/cm²でのセル電圧を調べた。図6は、その結果を示すセル電圧の等高線である。セル電圧のピークは、実施例2の結果(図5)に比べて少しずれているが、やはり、各触媒単独よりも2種類あるいは3種類の触媒を混合することによってセル電圧が高くなっていることが明らかである。

【0043】実施例4. 白金とタングステンの合金触媒(Pt-W/C)、白金とスズの合金触媒(Pt-Sn/C)、白金とガリウムの合金触媒(Pt-Ga/C)、白金と鉄の合金触媒(Pt-Fe/C)について、実施例1に示したPt-Ru/C(触媒B)およびPt-Mo/C(触媒C)の場合と同様に、各金属塩の混合物からの合成でアセレンブラックに担持して触媒を作製し、実施例1と同様に、白金黒(触媒A)との2種類を重量比で1 : 1に混合してアノード触媒とした場合と、それぞれの触媒の単独をアノード触媒とした場合の単セルを作製し、電流-電圧特性を調べ、アノード性能を比較した。その結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

番号	アノード触媒の組成	500mA/cm ² でのセル電圧
1 1	P t - W / C	3 5 0 m V
1 2	P t - S n / C	4 0 0 m V
1 3	P t - F e / C	3 6 0 m V
1 4	P t - G a / C	3 8 0 m V
2 1	P t : P t - W / C = 1 : 1	4 2 0 m V
2 2	P t : P t - W / S n = 1 : 1	4 5 0 m V
2 3	P t : P t - W / F e = 1 : 1	4 0 0 m V
2 4	P t : P t - W / G a = 1 : 1	4 3 0 m V

【0045】上記表1のように、500mA/cm²において、いずれの場合も、2種類の触媒の混合系の方がCO被毒の影響が少なくセル電圧が高くなっており、本発明の異種金属の触媒を混合する効果が確認された。

【0046】実施例5. 白金黒、タングステンの合金触媒(Pt-W/C)、および白金とスズの合金触媒(Pt-Sn/C)の3種類を混合したアノード触媒を作製し、このアノード触媒を用いて実施例1と同様に単セルを作製し、500mA/cm²でのセル電圧を測定したところ、それぞれ2種類を混合した場合(表1参照)よりも高い500mVが得られ、3種類の触媒を混合することで、2種類を混合した場合よりもさらに高い効果が得られることが分かった。

【0047】なお、上記実施例において、各種金属をカーボンに担持した触媒を調整する過程で作製した数多くの試作サンプルの中には、X線回折によって、回折ピークが2つに分離していることから合金化が進んでいないことが確認された触媒がいくつか含まれており、そのうちPt-Ru触媒について白金黒との混合系でのアノード電極としての性能を調べたところ、合金化したPt-Ru触媒の場合よりもセル特性が低かった。従って、合金化された触媒の方が、本発明の効果が高いと考えられる。

【0048】また、各種担持カーボンを用いて、Pt-Mo/C触媒およびPt-Sn/C触媒を作製したが、いずれもファーンズブラック系やアセチレンブラックを担持カーボンとして用いた場合に比べて、2種類の触媒の混合系でのセル特性が低かった。この違いは、担持カーボンの大きさやストラクチャーの形状が関係していると思われ、担持カーボンとしては本発明の実施例で用い

たファーンズブラック系やアセチレンブラック系の担持カーボンを用いることが望ましい。

【0049】以上の結果から、いずれの合金触媒でも、混合することで、CO被毒の影響が混合する前の触媒よりも軽減され、セル電圧が上昇する効果があることが分かった。今回の実施例で使用した合金種以外の場合や、3元系、4元系など多元系触媒の場合でも同様の効果が期待できることは明らかである。また、さらに4種類、5種類と混合する触媒の種類を増やしても同様の効果が得られることは明らかである。

【0050】

【発明の効果】請求項1および5に係る発明によれば、白金黒または白金と、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも1種類と、上記白金黒または白金と上記多元系触媒との間を電子移動可能とする電子移動手段とを有するので、低いCO酸化電位を有する多元系触媒の表面で優先的にCOの酸化が起こり、水素の反応が容易になり、CO被毒の影響が大幅に軽減される効果がある。

【0051】請求項2および5に係る発明によれば、白金および白金以外の金属を含む多元系触媒の少なくとも2種類と、この多元系触媒の間を電子移動可能とする電子移動手段とを有するので、低いCO酸化電位を有する多元系触媒の表面で優先的にCOの酸化が起こり、水素の反応が容易になり、CO被毒の影響が大幅に軽減される効果がある。

【0052】請求項3に係る発明によれば、電子移動手段を、カーボンを用いたカーボン担持とすることによって、CO被毒の影響を軽減する効果がより大きくなる効果がある。

【0053】請求項4に係る発明によれば、カーボン
は、ファーネスブラックまたはアセチレンブラックであ
るので、CO被毒の影響を軽減する効果が特に大きくな
る効果がある。

【0054】請求項6に係る発明によれば、多元系触媒
は、合金になっていることによって、CO被毒の影響を
軽減する効果がより大きくなる効果がある。

【0055】請求項7および8に係る発明によれば、触
媒間をイオン移動可能とする固体高分子電解質を混合す
ることによって、安定した特性の固体高分子型燃料電池
が容易に得られる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例になる固体高分子型燃料電池
用アノード触媒の単セルでの電流-電圧特性を示す図
である。

【図2】 白金触媒および各種合金触媒のサイクリック
ボルタモグラムである。

【図3】 本発明の一実施例になるアノード触媒の構成
を示す拡大模式図である。

【図4】 白金触媒とPt-Mo/C触媒の電気化学電
位図である。

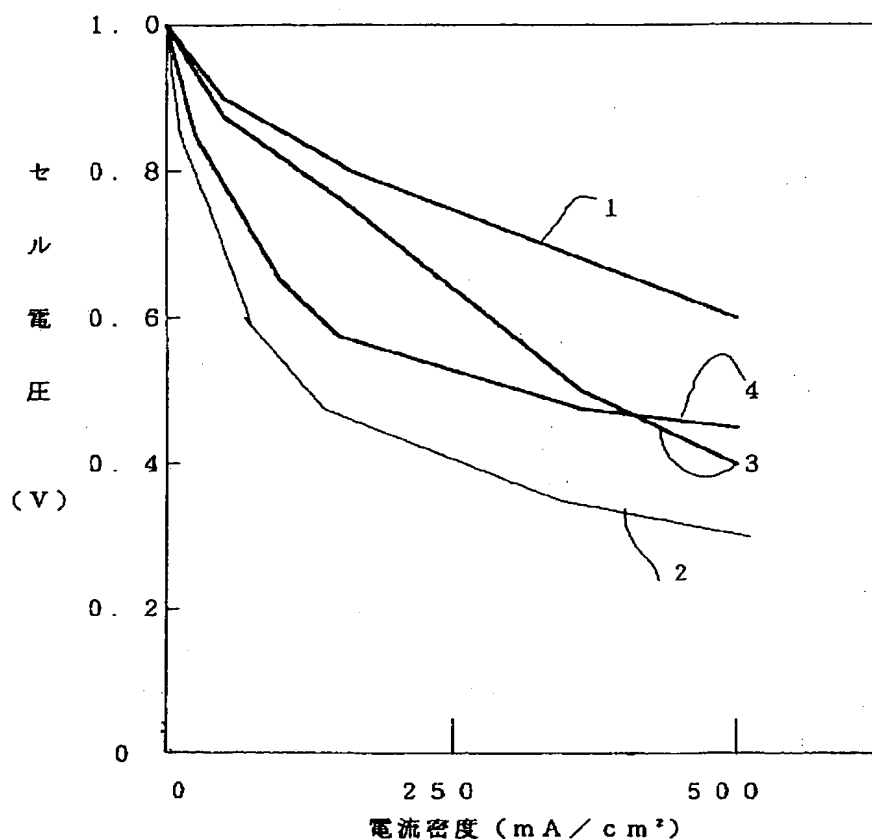
【図5】 本発明の実施例1および実施例2のアノード
触媒の構成による3種類の触媒の組み合わせ比率とセル
電圧の等高線三角図である。

【図6】 本発明の実施例3のアノード触媒の構成によ
る3種類の触媒の組み合わせ比率とセル電圧の等高線三
角図である。

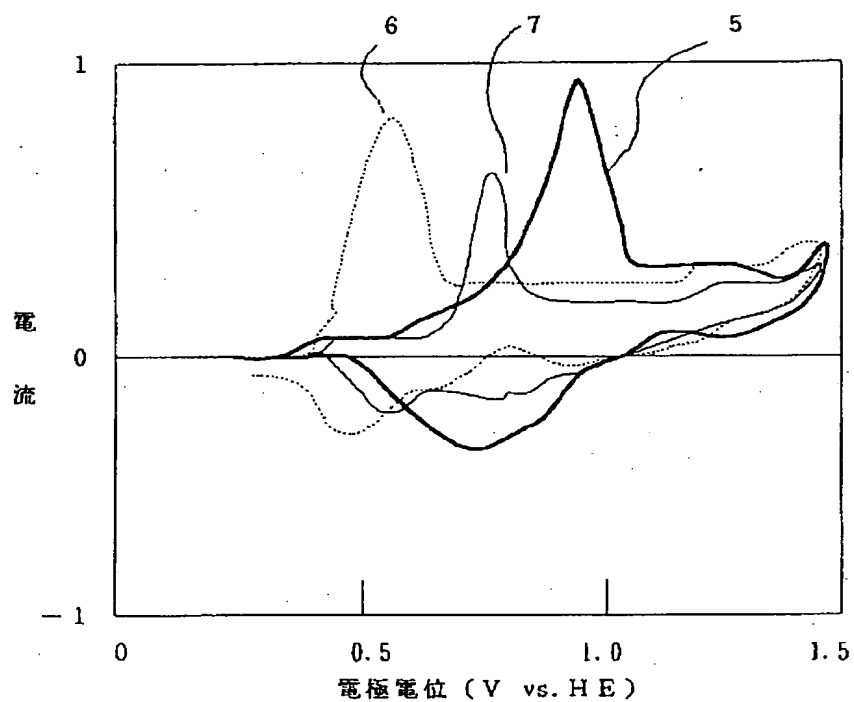
【符号の説明】

9 白金黒の1次粒子、10 Pt-Mo合金粒子、
11 担持カーボン粒子、12 固体高分子電解質

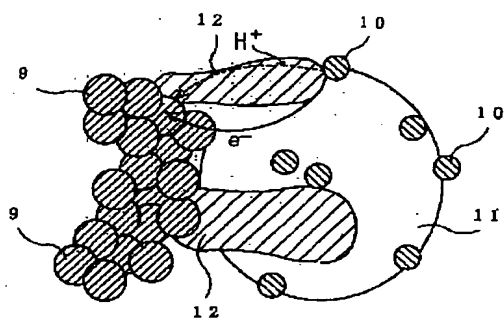
【図1】



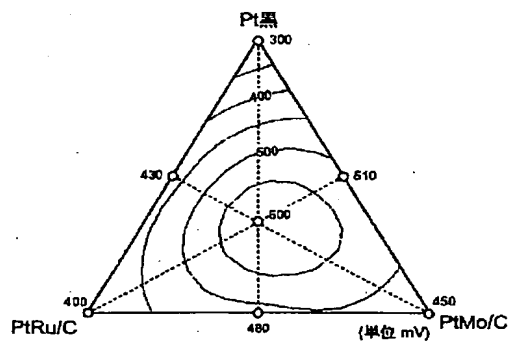
【図2】



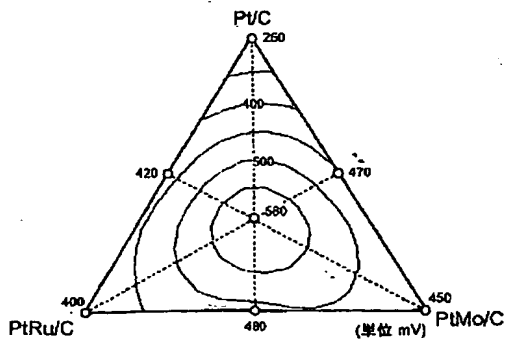
【図3】



【図5】



【図6】



【図4】

